

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-115550

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/40

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 M 10/40

技術表示箇所
B
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全4頁)

(21) 出願番号 特願平7-268520

(22) 出願日 平成7年(1995)10月17日

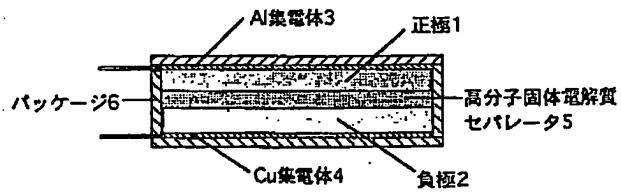
(71) 出願人 000006688
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号
(72) 発明者 陳 芳瑜
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内
(72) 発明者 吉久 洋悦
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 固体電解質電池

(57) 【要約】

【目的】 放電性能、充放電サイクル性能に優れ、かつ乾燥工程が不要で、製造過程が簡単化された固体電解質電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極及び負極のうち少なくとも負極を構成する活物質粒子表面又は活物質と導電剤との混合物の粒子表面に電解質を含む合成樹脂の層を形成し、該粒子間の空隙に固体電解質が充填された固体電解質電池として、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極及び負極のうち少なくとも負極を構成する活物質粒子表面又は活物質と導電剤との混合物の粒子表面に電解質を含む合成樹脂の層を形成し、該粒子間の空隙に固体電解質が充填されたことを特徴とする固体電解質電池。

【請求項2】 前記合成樹脂が、フッ素樹脂である請求項1記載の固体電解質電池。

【請求項3】 前記固体電解質が、高分子固体電解質、ゲル状電解質、ペースト状電解質から選択された一つである請求項1又は2記載の固体電解質電池。

【請求項4】 正極及び負極のうち少なくとも負極を構成する活物質粒子表面又は活物質と導電剤との混合物の粒子表面に電解質を含む粘性状又はペースト状のフッ素樹脂層を形成し、且つ該粒子間の空隙に高分子固体電解質、ゲル状電解質、ペースト状電解質から選択された電解質を充填することを特徴とする固体電解質電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム電池に係わり、特にリチウムイオン二次電池の正極、負極の構成に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の高分子固体電解質電池では、正極はLiCoO₂等の正極活物質粒子とアセチレンブラック等の導電剤粉末及びポリエチレンオキシド等の極性高分子にLiPF₆等の塩を溶解させた高分子固体電解質、又はポリフッ化ビニリデンやポリアクリロニトリル等の高分子に非水電解液を保持させたゲル電解質の混合物から成っていた。また、負極はリチウム金属、リチウム合金表面に上記高分子固体電解質又はゲル電解質の層を配置するか、或いはリチウム吸蔵放出可能な金属や炭素又は遷移金属のカルコゲン化合物の粒子と高分子固体電解質やゲル電解質の混合物から成っていた。これらはいずれも活物質又は活物質と導電剤の混合粉末が高分子固体電解質や、ゲル電解質と直に接触していた。また、いずれの場合も高分子固体電解質やゲル電解質を構成するポリマーをアセトニトリルやテトラヒドロフラン等の溶媒に溶解させておき、この溶液と活物質粒子を混合し、集電体上に塗布した後、乾燥して溶媒を除去することによって固体状電極を形成していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来の構成による正極及び負極では活物質粒子と高分子固体電解質やゲル電解質との接触が悪く、界面のインピーダンスが高いという欠点があった。すなわち、高分子の溶液粘度が高く、活物質粒子表面の微細な凹凸のある面が溶液によって十分に濡れないという欠点があった。また、塗布後の乾燥工程で、固体電解質又はゲル電解質に体積収縮が生じ、活物質粒子表面から剥離してしまうという欠点があ

った。更に、乾燥後の電解液の注液工程で高分子の膨潤が生じ、集電体からの活物質層が剥離する原因となっていた。

【0004】 これを解決する方法として、米国特許第5296318号にはフッ素樹脂のテトラヒドロフラン溶液に電解液を混合し、該混合液に活物質粒子を混合したペーストを集電体上に塗布した後、テトラヒドロフランを乾燥除去してゲル状と成す電極製法が記載されている。しかし、この方法では、後の注液工程は省けるものの、精密なソルベントの蒸発量のコントロールを要し、生産面で技術的な困難を伴っていた。この様に前記従来の電極の製法では高分子の溶剤の乾燥工程が必要であり、乾燥装置及び蒸発させた溶剤の回収装置が必要であった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、活物質粒子表面にフッ素樹脂と電解液とから成る粘性状又はペースト状物質の層を配置し、粒子間の空隙に高分子固体電解質又はゲル状電解質を充填して電極を製作するもので、放電性能、充放電サイクル性能に優れ、かつ乾燥工程が不要で、電池の製造過程を簡便化するものである。

【0006】 本発明に係る電池の電極は、前記の粘性状又はペースト状にしたフッ素樹脂と電解液の混合物を、それら活物質に添加混練して、活物質粒子表面に粘性状又はペースト状のフッ素樹脂層を形成させた後、高分子固体電解質又はゲル状電解質を添加混練し、集電体上に塗布して成る。これにより、該粒子間の空隙を高分子固体電解質又はゲル状電解質で埋められ、固体状電極が形成される。このような構成の電極では、活物質粒子表面に配置された粘性状又はペースト状フッ素樹脂の層は粒子に対する濡れも良く、かつ結着性が高い。また、前記粘性状又はペースト状フッ素樹脂はフッ素樹脂溶液と電解液を混合放置するのみで調製でき、溶剤の乾燥は不要である。

【0007】 この様に本発明に係る前記の活物質粒子表面に形成された粘性状又はペースト状のフッ素樹脂層は活物質粒子同士の密着性を向上させ、安定なサイクル性が得られる。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の詳細について実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0009】 (本発明1) 本実施例では正極活物質にLiCoO₂粉末を用いる。LiCoO₂粉末に2~10wt%のアセチレンブラック(以下ABと言う)を導電剤として添加し、約1時間、ポールミルで混合する。混合粉は温度110°C、8時間で乾燥する。フッ素樹脂としてはポリフッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンとの共重合体を用いた。この共重合体をN-メチル-2-ピロリドンに溶解して濃度を10wt%とした溶液と、エチレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、ジメチ

レンカーポネートの混合溶液に1モルのLiPF₆を溶解してなる電解液とを1:1の割合で混合し、2~3日間放置することによって、フッ化ビニリデンと電解液の混合物がペースト状となる。

【0010】調製したペースト状混合物と上記の活物質、導電剤の混合粉とを1:4の重量比で約3分間混合することにより、表面が粘性状又はペースト状のフッ化樹脂層で包まれたLiCoO₂活物質粒子が形成される。更に電解液と2官能又は3官能エチレンオキシドモノマーとを3:1の重量比で5分間乳鉢で混合した混合液を10wt%添加して混合する。混合したペーストはA1箔上に塗布した後、電子線(以下、EBと言う)照射して硬化させる。EB照射により形成された高分子固体電解質は該粒子の空隙が埋られるか、又はポリアクリロニトリルに前記電解液を含ませたゲル状電解質で粒子間の空隙が埋められる。この様にして、固体状正極が形成される。

【0011】負極活物質としては黒鉛質カーボンを用いる。乾燥したカーボン粉に前記ペースト状フッ素樹脂と電解液の混合物を4:1の重量比で添加して、乳鉢で約3分間混合することにより、表面が粘性状又はペースト状のフッ化樹脂層で包まれた黒鉛質カーボン活物質粒子が形成される。更に電解液と上記エチレンオキシドモノマーとを3:1の重量比で5分間混合した混合液を10wt%添加して混合する。混合したペーストはCu箔上に塗布して、EB照射して硬化させる。EB照射により形成された高分子固体電解質は該粒子の空隙が埋められる。この様にして固体状負極が形成される。

【0012】前記正極又は負極の少なくとも一方の表面に、前記エチレンオキシドと電解液の混合溶液を塗布した後、EB照射して硬化させる。このようにして作製した正極、負極を積層して、30×30mm、厚み0.3mmのフィルム電池を組み立てた。その電池の概略断面図を図1に示す。図1において、1は正極、2は負極、3はA1集電体、4はCu集電体、5は高分子固体電解質セパレータ、6はパッケージである。

【0013】(本発明2) 前記本発明1と同じ手順で正極活物質混合粉末及びペースト状のフッ素樹脂と電解液の混合物を作製する。ペースト状混合物と活物質、導電剤混合粉とを1:2の重量比で約3分間混合することにより、表面が粘性状又はペースト状のフッ素樹脂層で包まれたLiCoO₂活物質粒子が形成される。混合したペーストはA1箔上に塗布して、正極電極とする。

【0014】前記実施例1と同じく、負極活物質は黒鉛質カーボン粉を用いる。乾燥したカーボン粉に前記のペースト状フッ素樹脂と電解液の混合物を2:1の重量比で添加して、約3分間混合することにより、表面が粘性

状又はペースト状のフッ化樹脂層で包まれた黒鉛質カーボン活物質粒子が形成される。混合したペーストはCu箔上に塗布して、負極電極とする。これらを用いて本発明1と同じ構成の電池を組み立てた。

【0015】(比較例) 本比較例は正極活物質粒子に2~10wt%のABを添加したLiCoO₂を用いる。該活物質に電解液と上記発明1と同じモノマーとを3:1の重量比で5分間混合した混合液を30wt%添加して混合する。混合したペーストはA1箔上に塗布して、EB照射する。EB照射により形成された高分子固体電解質は活物質粒子の空隙を埋めて固体状正極を形成する。かかる正極は、粒子表面上に粘性状又はペースト状のフッ素樹脂の層が無いこと以外は、本発明と同じ構成を有している。

【0016】負極活物質粒子は黒鉛カーボンを用いる。該活物質に電解液と上記モノマーとを3:1の割合で5分間で混合した混合液を30wt%添加して混合する。作製したペーストはCu箔上に塗布して、EB照射する。EB照射により形成された高分子固体電解質は活物質粒子の空隙を埋めて固体状負極を形成する。かかる負極は、粒子表面上に粘性状又はペースト状のフッ素樹脂の層が無いこと以外は、本発明と同じ構成を有している。

【0017】これらの本発明1、本発明2及び比較例の電池を用いてサイクル試験を行った。その結果を図2に示す。図2から明らかな通り、本発明1、2の電池では、比較例に比べて電池の容量が向上し、かつサイクル性が安定であるのが判る。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、ゲル状になったフッ素樹脂と電解液の混合物を、それぞれ活物質に添加して、活物質粒子表面に粘性状又はペースト状のフッ素樹脂層を形成させて、該粒子の空隙を高分子固体電解質、ゲル状電解質又はペースト状の電解質を充填することによって、活物質粒子表面に形成された粘性状又はペースト状のフッ素化樹脂層が活物質粒子同士の密着性を向上させ、電池の容量を向上させ、安定なサイクル性が得られる。

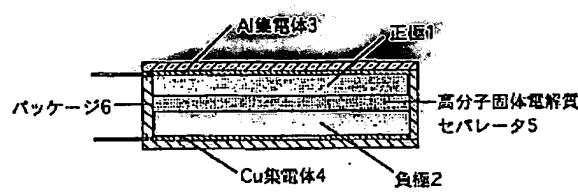
【0019】なお、上記実施例では、フッ素樹脂としてポリフッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンとの共重合体を用いたが、ポリフッ化ビニリデン又は6フッ化プロピレンを単独で用いることもできる。また、他のフッ素樹脂も用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の概略断面図である。

【図2】サイクル試験に用いた電池の容量特性及びサイクル寿命特性を示す図である。

【図1】



【図2】

